

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: March 10, 2003  
Application Number: Patent Application No. 2003-063203  
Applicant(s): Kuraray Co., Ltd.

July 24, 2003

Commissioner,  
Japan Patent Office  
Yasuo Imai

Certificate No. 2003-3058733

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年    3 月 1 0 日  
Date of Application:

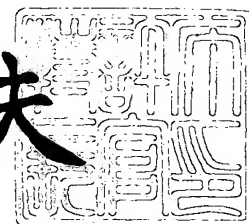
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 6 3 2 0 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 0 6 3 2 0 3 ]

出      願      人            株 式 会 社 ク ラ レ  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 2 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 7 3 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02125EP00

【提出日】 平成15年 3月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D04H 3/00  
D01F 6/14

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

    【氏名】 小林 悟

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

    【氏名】 谷口 純一

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

    【氏名】 稲田 真也

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 和久井 康明

    【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高吸水性ポリビニルアルコール系合成繊維からなる不織布

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性のポリビニルアルコール系ポリマーに架橋成分が導入されてなるポリビニルアルコール系合成繊維が含有されてなる不織布であり、該ポリビニルアルコール系合成繊維の含有率が 5 ～ 100 質量%、湿潤時の面積保持率が 20 ～ 120 %であることを特徴とする不織布。

【請求項 2】 水溶性のポリビニルアルコール系ポリマーに架橋成分が導入されてなるポリビニルアルコール系合成繊維が、以下 (1) ～ (5) の条件を満足する請求項 1 に記載の不織布。

- (1) 吸水倍率が 10 ～ 100 倍であること、
- (2) 98℃沸騰水中における溶出率が 5 ～ 50 %であること、
- (3) 融点が 220℃以下、融解熱が 100 J/g 以下であること、
- (4) 架橋度が 0.01 ～ 1 mol %であること、
- (5) 吸水状態の繊維径が吸水前繊維径の 2 ～ 10 倍であること

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吸水性に優れたポリビニルアルコール系合成繊維を使用した不織布に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、高吸水性繊維としては、ポリアクリル酸塩系が代表的に知られており、その特徴を生かして、衛生材料、医薬用雑品、電気機械材料、食品包装材料、農業用、土木建築用等幅広い用途展開がなされている。一方、ポリビニルアルコール系は様々な研究開発が行われてきたにも関わらず、現在実用化されているものはない。

【0003】

ポリビニルアルコール（以下、PVA と称す）系繊維は、PVA 分子中の水酸

基同志が分子内及び分子間の水素結合を形成し、この結合が極めて強固であるため、分子内および分子間への水の浸入を妨げるため、常温水中ではほとんど形態変化がみられず、かつほとんど吸水しないので、このPVA系繊維に高吸水性を付与すべく種々の検討がなされている。例えば、高吸水性樹脂とPVAとの混合紡糸(特許文献1参照)が検討されており、 $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体のアルカリ金属塩に架橋導入した高吸水性ポリマーとPVAとの混合紡糸によりPVA系の高吸水性繊維が得られることが記載されている。しかしながら、そこに記載された製造方法は、PVAと単独では繊維化できない高吸水性ポリマーとのブレンドであるがゆえ、得られる繊維の強度は1 cN/dtex未満と低く、さらに熱処理による架橋反応時間が長く、ランニングコストがかかる問題があった。

#### 【0004】

一方、例えば、カルボン酸変性PVAを乾式紡糸することにより、吸水倍率が100倍以上のPVA系繊維を得る発明が提案されている(特許文献2参照)、しかしカルボン酸変性量が9～15モル%と多く、そのためコスト高となり、また繊維性能に劣るため、不織布などの繊維構造物を作製する場合、工程性に問題があった。さらに、自己架橋性PVAポリマーを紡糸したり、非自己架橋性PVA繊維に架橋を導入し、吸水化する例もある(特許文献3参照)が、延伸倍率を低くして架橋度を高くしているため、吸水性能が1倍程度と低く、また触媒を使用しない為、架橋を導入する場合、架橋導入に長時間を要し、ランニングコストがかかるものであった。一方、従来の水溶性PVA系繊維において、PVAのケン化度が低いもの、あるいは親水性基が共重合されたものでは、常温水中で膨潤するものもあるが、その吸水倍率は10倍未満であるため高吸水性繊維とは言い難く、吸水性能が要求される不織布用途への使用が困難であった。

#### 【0005】

【特許文献1】 特開平1-192815号公報

【特許文献2】 特開平3-014613号公報

【特許文献3】 特開平7-189023号公報

#### 【0006】

**【発明が解決しようとする課題】**

上記したように、高吸水性のPVA系繊維からなる不織布を得るにあたっては、吸水性能の不足、高コスト、強伸度等の繊維物性が不十分である等の問題点があり実用化の障害となっていた。ゆえに、これらの諸問題が解決された高吸水性のPVA系繊維の開発並びにそれを使用した不織布の開発が望まれていた。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

上記の目的を達成すべく本願発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、水溶性のPVAポリマーに対して特別な工程を必要とせずに、通常の紡糸工程中において触媒の存在下で短時間に架橋成分を導入することにより、吸水性能が高く、かつ強伸度等の繊維物性に優れ、しかも安価なPVA系繊維が得られることを見出した。また、該PVA系繊維を使用することで実用上十分な吸水性能を持ち、安価な不織布が得られることを見出した。更にこれらの不織布は加工方法を適宜選択することにより湿潤時の寸法を制御することが可能であり、特に密着性が要求される用途に適することを見出した。

**【0008】**

すなわち本発明は、水溶性のポリビニルアルコール系ポリマーに架橋成分が導入されてなるポリビニルアルコール系合成繊維が含有されてなる不織布であり、該ポリビニルアルコール系合成繊維の含有率が5～10質量%、湿潤時の面積保持率が20～120%である不織布であり、好ましくは水溶性のPVA系ポリマーに架橋成分が導入されてなるPVA系合成繊維が、以下(1)～(5)の条件を満足する上記の不織布である。

- (1) 吸水倍率が10～100倍であること、
- (2) 98℃沸騰水中における溶出率が5～50%であること、
- (3) 融点が220℃以下、融解熱が100J/g以下であること、
- (4) 架橋度が0.01～1mol%であること、
- (5) 吸水状態の繊維径が吸水前繊維径の2倍以上10倍以下であること、

**【0009】****【発明の実施の形態】**

本発明の高吸水性不織布は、後述するが、水溶性のPVA系ポリマーに架橋成分が導入されることにより得られる高吸水性PVA系繊維を不織布中に5～100質量%含有させることにより得られる。高吸水性PVA系繊維を構成するポリマーとしては水溶性のPVA系ポリマーを用いる必要がある。本発明に用いられる水溶性PVA系ポリマーとしては、例えば水中溶解温度が0～40℃であり、ビニルアルコールユニット以外のユニットが酢酸ビニルユニットからなる、いわゆる部分ケン化PVAの場合、ケン化度は96モル%未満、すなわち酢酸ビニルユニットが4モル%以上であるものが好ましい。しかし、ケン化度が80モル%以下では、得られる繊維間の膠着が大きく、また紡糸性も不調であり、好ましくない。

#### 【0010】

ビニルアルコールユニットと酢酸ビニルユニット以外のユニットを含有する、いわゆる変性PVA系ポリマーを使用する場合、変性ユニットが結晶化阻害効果の大きいユニットである場合には、0.5モル%程度の変性のPVA系ポリマーであっても本発明に好適に使用できる場合もあるが、一般的には1モル%以上、特に2モル%以上変性したPVA系ポリマーを用いることが好ましい。変性PVA系ポリマーの場合、ケン化度は96モル%未満でなくとも、その結晶阻害効果のために常温水溶性が得られる。変性度、変性ユニットによっては、酢酸ビニルユニットが1モル%未満でも常温水溶性が得られるようなケン化度のものを使用すればよい。一方で、変性ユニットが20モル%を超えると結晶性の低下が顕著となり、繊維物性の低下が生じるばかりか、紡糸性も低下するため、好ましくない。

#### 【0011】

変性ユニットとしては、エチレン、アリルアルコール、イタコン酸、アクリル酸、ビニルアミン、無水マレイン酸とその開環物、スルホン酸含有ビニル化合物、ピバリン酸ビニルの如く炭素数が4以上の脂肪酸ビニルエステル、ビニルピロリドン、および上記イオン性基の一部または全量を中和した化合物などが例示できる。変性ユニットの導入法は共重合による方法でも、後反応による導入方法でもよい。また変性ユニットのポリマー鎖内での分布はランダムでもブロックでも

グラフトでも特に限定はない。また該ポリマーの重合度は特に限定されないが、繊維の機械的性能、吸水性などの点からは重合度1000以上、特に1500以上とするのが好ましく、繊維の紡糸性などの点からは4000以下であるのが好ましい。

#### 【0012】

本発明の不織布に使用される高吸水性PVA系繊維は、上記組成からなる水溶性のPVA系ポリマーに架橋成分が導入されることにより得られる。本発明の不織布に使用される高吸水性PVA系繊維の吸水性能は吸水倍率として表されるが、吸水倍率は10～100倍の範囲であることが好ましい。吸水倍率が10倍よりも低い場合、吸水性能が要求される用途に使用することが困難となる。一方、吸水倍率が100倍よりも高くなるような繊維を製造することは可能であるが、そのような繊維を製造した場合、繊維強度が低くなりすぎ、不織布などの繊維構造物を作製する場合、工程性に問題が生じる。より好ましくは15～70倍の範囲であり、さらに好ましくは20～50倍の範囲である。

#### 【0013】

また本発明の不織布に使用される高吸水性PVA系繊維の98℃沸騰水中における溶出率は5～50%の範囲であることが好ましい。PVA系繊維の架橋度を制御することにより、98℃沸騰水中における溶出率を5～50%の範囲とすることができる。98℃沸騰水中における溶出率が50%を超えると、例えば不織布のような構造物の状態で吸水させた場合、構造全体が崩れて製品価値が低くなるばかりか、高吸水性PVA系繊維自身が溶出により少なくなるため、構造物としての吸水性は低下し、更には吸水後乾燥すると溶解した繊維が糊のような状態となり、その結果製品自身の膠着がみられ問題となる。一方、98℃沸騰水中における溶出率が5%未満となるようにする場合、原料PVAポリマーの鹸化度を上げるか、あるいは架橋度を高くする必要があるが、そのため必然的に吸水性能が10倍未満まで低下してしまい、高吸水性を要求される用途には適さなくなる。より好ましくは30%以下20%以上である。

#### 【0014】

さらに本発明の不織布に使用される高吸水性PVA系繊維は融解熱が100J



／g 以下、融点が 220℃ 以下であることが好ましい。これらの条件を満足する繊維は結晶性が低く、そのため常温水中に浸漬された場合に繊維中の結晶が溶解するが、架橋された非晶部が残るため、結果として高吸水化できるのである。融解熱が 100 J／g よりも大きく、かつ融点が 220℃ よりも高い場合、繊維の結晶性が高いため、繊維中の結晶が常温水中に溶解できず、本発明の不織布を構成する繊維として適さない。より好ましくは融解熱が 70 J／g 以下 40 J／g 以上、融点が 210℃ 以下 160℃ 以上である。

#### 【0015】

さらに本発明の不織布に使用される高吸水性 PVA 系繊維は、先述したような吸水倍率および溶出率を得るためには、架橋度は 0.01～1 mol % であることが好ましい。架橋度が 0.01 mol % より低い場合、98℃ 沸騰水中における溶出率が 50% よりも大きくなり、上記したように製品価値が低くなり、一方、架橋度が 1 mol % よりも高い場合、吸水倍率が 10 倍以下となり、本発明の目的とする吸水性能に優れる不織布が得られない。より好ましくは 0.05～0.5 mol % であり、さらに好ましくは 0.1～0.3 mol % の範囲である。

#### 【0016】

また本発明の不織布に使用される高吸水性 PVA 系繊維の吸水状態の繊維径は、吸水前の繊維径に比べて 2～10 倍膨張することが好ましい。かかる範囲にて繊維自身が膨張、吸水することにより、吸水倍率 10～100 倍が達成可能となる。より好ましくは 4～8 倍、さらに好ましくは 5～7 倍である。

#### 【0017】

次に本発明の不織布に使用される高吸水性 PVA 系繊維の製造方法について説明する。

本発明においては水溶性の PVA 系ポリマーを水あるいは有機溶剤に溶解した紡糸原液を用いて後述する方法で繊維を製造することにより、機械的性能および吸水性に優れた繊維を効率的に得ることができる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲であれば、紡糸原液中に上記以外の添加剤やポリマーが含まれていてもかまわない。紡糸原液を構成する溶媒としては例えば水や、DMSO、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶

媒、グリセリン、エチレングリコールなどの多価アルコール類およびこれら溶媒とロダン塩、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛などの膨潤性金属塩の混合物、さらにはこれら溶媒同士の混合物、あるいはこれら溶媒と水との混合物などが挙げられるが、この中では水やDMSOが低温溶解性、低毒性、低腐食性などの点で最も好適である。

#### 【0018】

紡糸原液中のポリマー濃度は組成、重合度、溶媒によって異なるが、8～40質量%の範囲であることが好ましい。紡糸原液の吐出時の液温は、紡糸原液がゲル化したり分解・着色しない範囲であり、具体的には50～150℃の範囲とすることが好ましい。

#### 【0019】

かかる紡糸原液をノズルから吐出して湿式紡糸あるいは乾式紡糸を行えばよく、PVAポリマーに対して固化能を有する固化液に吐出すればよい。特に多ホールから紡糸原液を吐出する場合には、吐出時の繊維同士の膠着を防止する点から乾湿式紡糸法よりも湿式紡糸法の方が好ましい。なお、湿式紡糸法とは、紡糸口金から直接固化浴に紡糸原液を吐出する方法のことであり、一方乾湿式紡糸法とは、紡糸口金から一旦、空気や不活性ガス中に紡糸原液を吐出し、それから固化浴に導入する方法のことである。

#### 【0020】

本発明において用いる固化浴は、原液溶媒が有機溶媒の場合と原液が水溶液の場合では異なる。有機溶媒を用いた原液の場合は、得られる繊維強度等の点から固化溶媒と原液溶媒からなる混合液が好ましく、固化溶媒としてはメタノール、エタノールなどのアルコール類や、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などのPVAポリマーに対して固化能を有する有機溶媒、特にメタノールとDMSOからなる有機溶媒が好ましく、かつ固化浴中での固化溶媒／原液溶媒の質量比が25／75～95／5、55／45～80／20である混合液が、工程性および溶剤回収の点で好ましい。また固化浴の温度は30℃以下が好ましく、特に均一な冷却ゲル化のためには20℃以下、より好ましくは15℃以下である。

一方、紡糸原液が水溶液の場合には、固化液を構成する固化溶媒としては、芒

硝、塩化ナトリウム、炭酸ソーダなどの、PVA系ポリマーに対して固化能を有する無機塩類の水溶液が好適に挙げられる。本固化浴は当然酸性、アルカリ性であってもかまわない。

#### 【0021】

次に固化された糸篠から紡糸原液の溶媒を抽出除去する。抽出の際に糸篠を湿延伸することが、乾燥時の繊維間膠着を抑制するうえでも、さらに得られる繊維の強度を高めるうえでも好ましい。湿延伸倍率としては2～6倍であることが好ましい。抽出は、通常は複数の抽出浴を通すことにより行われる。抽出浴としては、固化溶媒単独あるいは固化溶媒と原液溶媒の混合液が用いられ、また抽出浴の温度は0～50℃の範囲が採用される。

#### 【0022】

次いで糸篠を乾燥してPVA系繊維を製造すればよいが、本発明において、原液溶解から乾燥工程に至るまでのいずれかの工程に、架橋剤、架橋性ポリマー、および触媒を、原液溶媒あるいは抽出溶媒に溶解して繊維中に架橋成分を導入することが好ましい。本発明に用いられる架橋剤は、架橋剤を効率的に繊維内部までに微分散させる点からは、原液溶媒、抽出溶媒に溶解可能な架橋剤を用いるのが好ましい。原液に添加する場合は、原液溶解時に溶解する物質と共に原液溶媒へ添加し溶解する。この場合、PVA系ポリマーを溶解する前に添加しても、PVA系ポリマーが溶解した後に添加してもよい。また、原液溶解中に架橋反応が起こらないように、失活剤を同時に仕込むことは何等問題ない。一方抽出溶媒に添加する場合は、原液溶媒の抽出完了後、乾燥工程の前の抽出浴に架橋剤を溶解し、繊維中に導入すればよい。この場合、抽出浴で繊維が抽出浴により膨潤していることが繊維中への均一分散の点から重要であり、そのためには抽出浴はメタノール等のアルコール類であることが好ましい。

#### 【0023】

架橋剤は、PVA系ポリマーの水酸基と反応するものであれば特に限定されず、アルデヒド類、エポキシ類、カルボン酸類、イソシアネート類、シラノール類等が挙げられる。この中で反応性の観点から、グルタルアルデヒド、ノナンジアル、1, 1, 9, 9-テトラメトキシノナン、1, 1, 9, 9-ビス（エチレ

ンジオキシ) ノナン、1, 1, 4, 4-テトラメトキシブタン、1, 1, 5, 5-テトラメトキシペンタン、ジメトキシテトラヒドロフランなどのジアルデヒドおよびこれらのジアセタールが好ましい。架橋剤の添加量は要求される吸水性能に応じて適宜設定すればよいが、1～20 g/l の範囲が好ましく、より好ましくは2～10 g/l の範囲である。これらの架橋剤は単独で用いる他、PVA系ポリマー、あるいは原液に添加する他のポリマーに変性されていてもよい。また、架橋剤と架橋触媒とを抽出浴中で共存させる場合においては、浴内での架橋剤同士の重合が懸念されることから、ジアセタールが好ましい。この場合、架橋剤中のアルデヒド部位はアセタール化されているため、架橋剤と架橋触媒が共存していても置換浴内での架橋剤同士の重合は起こらない。アルデヒドをアセタール化して保護する保護基としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、及びエチレングリコール等のグリコール類が適当であるが、アルコール類やグリコール類等で保護する場合は後述するように乾燥および延伸、熱処理工程での架橋形成を目的とするため、熱により保護基が遊離しやすい方が架橋性が向上し、低温での架橋が可能となる。そのため、低分子量であるメタノールが好適に用いられるが、求める物性、繊維製造条件等により適宜選択し使用するのが好ましい。

#### 【0024】

このようにして繊維中に導入された架橋剤を、紡糸中または紡糸後に反応させることにより、本発明の高吸水性を有するPVA系繊維を製造することができる。

繊維化工程中に架橋を行う場合は、固化・抽出浴中に架橋触媒を溶解して繊維中に導入することで、乾燥、延伸および熱処理工程での熱により架橋を形成できる。架橋反応を行うに際し、その架橋触媒の種類及び添加量は適宜選択すればよい。架橋触媒については、架橋剤と同様に、抽出溶媒に可溶であることが好ましい。また触媒の種類については、有機酸（カルボン酸類、スルホン酸類等）、無機酸（硫酸、塩酸等）に関わらず架橋可能であるが、装置の腐食性を鑑みると、強酸である無機酸よりも弱酸である有機酸の方が好ましい。しかしながら、酸の解離係数が低すぎても架橋形成に必要な添加量が多くなり、コストアップとなり好ましくない。好適に用いられる有機酸としては、マレイン酸、クエン酸等の有

機カルボン酸系、p-トルエンスルホン酸等に挙げられる有機スルホン酸系が好ましい。また架橋触媒の添加量は好ましくは5～50 g/l、より好ましくは10～30 g/lの範囲である。

#### 【0025】

さらに、置換浴中でPVA系繊維に親水性基を導入することが可能である。親水性基を有し、かつPVA系繊維の水酸基と反応し得る官能基を有する化合物を反応させることによりアセタール結合、エーテル結合、エステル結合などを介して親水性基を導入する方法が挙げられる。このような化合物は種々知られているが、PVA系繊維中の水酸基との反応性の点から、PVA系繊維にアセタール結合を介して親水性基を導入することができる化合物が好ましい。かかる化合物としては、例えばo-カルボキシベンズアルデヒド、p-カルボキシベンズアルデヒド等のアルデヒド基を有するカルボン酸、o-ベンズアルデヒドスルホン酸、o、p-ベンズアルデヒドジスルホン酸、7-ホルミル-1-ヘプタンスルホン酸エチレンアセタール等のアセタール基を有するスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩などを挙げることができるが、親水性の点から、アルデヒド基を有するスルホン酸、アセタール基を有するスルホン酸および/またはそれらのアルカリ金属塩が好ましい。これらの化合物を、上述した架橋剤および酸触媒とともに置換浴に含浸後、乾燥・延伸・熱処理工程での熱により反応させることにより、PVA系繊維中にアセタール結合を介して親水性基を導入することができる。これらの化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。さらに、上記親水基を含有した架橋剤を使用することにより、架橋と親水化を同時に行うことももちろん可能である。PVA系ポリマーに親水性基を導入する場合、上記のいずれかの方法による場合にも、親水性基を有する化合物の導入量は、PVA系重合体の紡糸性、PVA系繊維の融点に影響を及ぼさない範囲内で変化させることが可能であり、0.01～20モル%の範囲であることが好ましく、0.5～15モル%の範囲であることがより好ましい。

#### 【0026】

抽出工程および置換工程を経た後、乾燥工程に糸篠を導く。架橋成分と架橋触媒両方が乾燥工程までに付与された場合においては、乾燥工程及び乾燥工程後の

延伸・熱処理工程にて架橋が形成されるのである。このとき、必要に応じて油剤などを付与して乾燥すればよい。乾燥温度は $210^{\circ}\text{C}$ 以下とするのが好ましく、特に乾燥初期は $160^{\circ}\text{C}$ 以下の低温で乾燥し、乾燥後半は高温で乾燥する多段乾燥が好ましい。さらに乾熱延伸および必要に応じて乾熱収縮を施し、PVA分子鎖を配向・結晶化させ、繊維の強度や耐水性・耐熱性を高めるのが好ましい。繊維の機械的性能を高めるためには、 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で、全延伸倍率3倍以上、特に5倍以上となるような乾熱延伸を行うのが好ましい。全延伸倍率3倍以上とすることにより、強度 $1.5\sim 4.0\text{ cN/dtex}$ 、さらに全延伸倍率を5倍以上とすることにより強度 $4\text{ cN/dtex}$ 以上の繊維を得ることが可能となる。また従来の吸水性PVA系繊維の場合、全延伸倍率を3倍より大きくすると吸水性能が低下するが、本発明の不織布に使用される高吸水性PVA系繊維は、乾燥工程が終了するまでに架橋が完了しているため、その後の延伸工程で配向結晶化させる際、架橋構造が結晶化を阻害し、結果として全延伸倍率3倍以上で延伸しても吸水性能は低下しないという特徴を有する。なお本発明でいう全延伸倍率とは、湿熱延伸倍率と乾熱延伸倍率との積で表される倍率である。

#### 【0027】

本発明の不織布に使用される高吸水性PVA系繊維繊維の繊度は特に限定されず、例えば $0.1\sim 10000\text{ dtex}$ 、好ましくは $1\sim 1000\text{ dtex}$ の繊維が広く使用できる。繊維の繊度はノズル径や延伸倍率により適宜調整すればよい。

#### 【0028】

本発明の吸水性PVA系繊維からなる不織布の製造は従来公知の方法が用いられる。具体的には、ニードルパンチ（以下、NPと称す）法、エンボス法、熱融着繊維を混合した加熱法（エンボス、熱風、金型成形）、バインダー接着法、水流絡合法、メルトブローンやスパンボンド法で製造した不織布との貼り合せやこれらの組み合わせなどが挙げられるが、不織布の目的とする品質に応じて適宜選択すればよい。

#### 【0029】

不織布における高吸水性PVA系繊維の含有率は $5\sim 100$ 質量%である必要

がある。含有率が5質量%より低い場合、吸水性能が要求される用途への使用が困難になる。また本発明の高吸水性PVA系繊維は熱圧着性や十分な強伸度等の繊維物性を有していることから、不織布に使用する本発明の高吸水性PVA系繊維を100質量%としてエンボス加工やNP加工が可能である。ただし、目的とする品質やコストに応じて、他の繊維と併用してもよく、例えばパルプ、木綿等の天然繊維、レーヨン、キュプラ等の再生繊維、アセテート、プロミックス等の半合成繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリアミド繊維（ナイロン、アラミド等）、非吸水性のPVA系繊維等の合成繊維等と混合もしくは積層して使用してもかまわない。また必要に応じて、本発明の不織布を他の素材、例えばフィルム、金属、樹脂等と複合することもできる。

#### 【0030】

本発明における不織布は湿潤面積保持率が20～120%である必要がある。湿潤面積保持率は高吸水性PVA系繊維の含有率や製造方法を適宜選択あるいはそれらを組み合わせることにより、20～120%まで変更することが可能である。湿潤面積保持率を適宜コントロールすることにより、現場での施工性を高めたり、密着性が要求される用途への適用が可能になるなど要求品質に応じた製品設計が可能となる。湿潤面積保持率を大きくするには、高吸水性PVA系繊維の含有率を低くしたり、水流絡合とか、熱融着繊維を混合してNPし熱風処理するとか、熱融着繊維を混合してエンボスし熱風処理することなど繊維間の絡みが大きくなるような製造方法を用いたり、もしくはそれらを組み合わせることが有効である。逆に湿潤面積保持率を小さくするには、高吸水性PVA系繊維の含有率を高くしたり、製造方法をNP単独あるいはエンボス単独とすることが有効である。なお、ここでいう湿潤面積保持率とは、実施例で記載された方法により求められたものを示す。

#### 【0031】

本発明の、吸水倍率が10～100倍である高吸水性PVA系繊維からなる不織布は、該繊維の含有量を適宜コントロールし、さらに加工方法の選択により湿潤時の寸法の制御が可能であり、密着性が要求される用途に適するものである。

#### 【0032】

## [実施例]

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は本実施例により何等限定されるものではない。なお本発明において、不織布および成形体の保水倍率、湿潤面積保持率、繊維の吸水倍率、溶出率、強度、融点および融解熱は以下の方法により求められたものを示す。

## 【0033】

## [保水倍率 倍]

10cm×10cm不織布を精秤（A）し、30℃の水中に10分間浸漬する。その後、5kg荷重下で1分間放置液切りし、質量を測定（B）する。保水倍率は下記式により算出する。一方で、同不織布の水分率（C）を測定しておく。

$$\text{保水倍率（倍）} = [B - \{A \times (100 - C) / 100\}] / \{A \times (100 - C) / 100\}$$

## 【0034】

## [湿潤面積保持率 %]

10cm×10cm不織布を30℃の水中に10分間浸漬する。軽く液切りし、不織布のタテ、ヨコ方向の寸法（cm）を測定（各々A、B）する。湿潤面積保持率は下記式により算出する。

$$\text{湿潤面積保持率（％）} = [A(\text{cm}) \times B(\text{cm}) / 10(\text{cm}) \times 10(\text{cm})] \times 100$$

## 【0035】

## [吸水倍率 倍]

繊維約0.25gを精秤（A）し、30℃の水100cc中に10分間浸漬する。その後、14メッシュのふるい上で濾過し、そのまま5分間放置後、質量を測定（B）する。一方で、同繊維の水分率（C）を測定しておく。

吸水倍率は下記式により算出する。

$$\text{吸水倍率（倍）} = [B - \{A \times (100 - C) / 100\}] / \{A \times (100 - C) / 100\}$$

## 【0036】

## [溶出率 %]

繊維約0.5gを精秤（A）し、98℃の沸騰蒸留水100cc中に30分間浸漬する。その後、濾紙で濾過し、遠心脱水後105℃×8時間熱風乾燥機中で乾燥し、乾燥後の繊維質量（B）を算出する。一方で、同繊維の水分率（C）を



測定しておく。98℃沸騰水中における溶出率は下記式により算出する。

$$\text{溶出率 (\%)} = \left[ \left[ A \times (100 - C) / 100 \right] - B \right] \times 100 / \left[ A \times (100 - C) / 100 \right]$$

【0037】

[繊維強度 cN/dtex]

JIS L1013に準拠して測定した。

【0038】

[繊維の融点 ℃、繊維の融解熱 J/g]

ティ・エイ・インスツルメント社製DSC（コントローラー；TA5000、モジュール；2010DSC）を使用し、昇温速度20℃/分、窒素気流下にて測定した。融解ピーク点を融点（℃）とし、また融解ピーク面積より融解熱（J/g）を算出した。

【0039】

[実施例1]

(1) 繊維原料として重合度1750、ケン化度97モル%、無水マレイン酸2モル%共重合されたPVAをDMSO溶液中に投入し、90℃で10時間窒素気流下にて240rpmで攪拌溶解し、ポリマー濃度20質量%の紡糸原液を得た。得られた90℃の紡糸原液を孔数15000ホール、孔径0.16mmの紡糸口金を通して、メタノール/DMSOの質量比が70/30、温度が10℃の固化浴中に湿式紡糸した。ついで、25℃のメタノールからなる抽出液でDMSOを抽出しながら3.0倍の湿延伸を行った。

(2) その後架橋剤としてジメトキシテトラヒドロフランを3g/l、及び酸触媒としてマレイン酸を20g/l溶解した置換浴に浸漬した後、窒素雰囲気下で150℃、8分間乾燥し、その後170℃で2.0倍乾熱延伸を行って、繊度8.5万dtex、強度4.5cN/dtex、架橋密度0.09mol%のPVA系繊維を得た。該繊維の性能を表1に示す。

(3) このPVA系繊維20部、レーヨン30部、熱融着繊維50部（クラレ製「PN716」）を混綿、ウェブとし、ニードルパンチ不織布を作成し、130℃で熱風処理を行った。該不織布の性能を表2に示すが、湿潤時の寸法変化が小さく実用上十分な吸水性能であった。

## 【0040】

## [実施例 2]

不織布原料として、実施例 1 の PVA 系繊維 20 部にレーヨンを 80 部混綿、ウェブとしニードルパンチ不織布を作成した。該不織布の性能を表 2 に示す。

## 【0041】

## [実施例 3]

不織布原料として、実施例 1 の PVA 系繊維 20 部、レーヨン 30 部、熱融着繊維 50 部（クラレ製「PN716」）を混綿、ウェブとし 130℃ でエンボス処理を行い不織布を作成した。該不織布の性能を表 2 に示す。

## 【0042】

## [実施例 4]

繊維原料として、重合度 1750、ケン化度 88 モル% の PVA を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で紡糸し、繊維度 8.5 万 d t e x、強度 4.1 c N / d t e x、架橋密度 0.09 m o l % の PVA 系繊維を得た。該繊維の性能を表 1 に示す。

この PVA 系繊維は熱圧着性を有しており、単独でウェブとし 140℃ でエンボス処理を行い不織布を作成した。該不織布の性能を表 2 に示す。

## 【0043】

## [実施例 5]

不織布原料として、実施例 4 の PVA 系繊維 20 部、レーヨン 80 部を混綿、ウェブとし水流絡合により不織布を作成した。該不織布の性能を表 2 に示す。

## 【0044】

## [実施例 6]

成形体原料として、実施例 4 の PVA 系繊維 20 部、熱融着繊維 80 部（クラレ製「PN716」）を混綿、ウェブとしたものを積層し金型に入れ、130℃ で処理を行い不織布成形体を作成した。該成形体の性能を表 2 に示す。

## 【0045】

## [実施例 7]

繊維原料として重合度 1750、ケン化度 98 モル%、イタコン酸 1 m o l %

共重合されたPVAを、予めグルタルアルデヒドが2 g/l添加された水中に投入し、90℃、10時間、240 rpmで攪拌溶解し、ポリマー濃度15質量%の紡糸原液を得た。得られた90℃の紡糸原液を、孔数15000ホール、孔径0.16 mmの紡糸口金を通して、飽和芒硝水溶液からなる酸性凝固浴中に紡出し、凝固および架橋を行った。さらに、得られた糸篠をローラードラフト3.0倍で湿熱延伸した後水洗し、さらに130℃にて乾燥した後、170℃にて延伸倍率2.0倍の乾熱延伸を行って、繊度8.5万dtex、強度3.1cN/dtex、架橋密度0.09mol%のPVA系繊維を得た。該繊維の性能を表1に示す。

このPVA系繊維20部、レーヨン30部、熱融着繊維50部（クラレ製、PN727）を混綿、ウェブとし、ニードルパンチ不織布を作成し、170℃で熱風処理を行った。該不織布の性能を表2に示す。

#### 【0046】

##### [比較例1]

不織布原料として、レーヨン100部をウェブとし、ニードルパンチ不織布を作成した。該不織布の性能を表2に示すが、本発明のニードルパンチ不織布に比べて吸水性能は劣るものであった。

#### 【0047】

##### [比較例2]

不織布原料として、WN7〔（株）クラレ製PVA繊維〕100部をウェブとし、ニードルパンチ不織布を作成した。該不織布の性能を表2に示すが、本発明のニードルパンチ不織布に比べて吸水性能は劣るものであった。

#### 【0048】

##### 【表1】

PVA系吸水繊維の性能

	繊維強度 (cN/dtex)	吸水倍率 (倍)	溶出率 (%)	融点 (℃)	融解熱 (J/g)
実施例1～3	4.5	40.2	24.2	209	62
実施例4～6	4.1	20.1	22.3	202	54
実施例7	3.1	19.6	25.3	212	66

【0049】

【表2】

高吸水不織布および成形体の性能

	PVA系吸水繊維 混率 (%)	成形方式	保水倍率 (倍)	湿潤面積保持率 (倍)
実施例1	20	NP+熱風	14.0	98
実施例2	20	NP	7.5	45
実施例3	20	エンボス+熱 風	9.0	90
実施例4	100	エンボス	12.0	25
実施例5	20	水絡	9.0	105
実施例6	20	金型成形	9.5	100
実施例7	20	NP+熱風	12.0	100
比較例1	—	NP	7.0	100
比較例2	—	NP	7.5	100

【0050】

## 【発明の効果】

本発明は、水溶性のPVA系ポリマーに対し、ポリマー溶解工程から乾燥工程に至るまでのいずれかの工程において架橋成分を導入することにより、吸水性能が高く、安価で十分な繊維強度を有するPVA系繊維を得ることが可能となり、それを使用した不織布は実用上十分な吸水性能を持ち、安価なものである。更に加工方法の選択により湿潤時の寸法の制御が可能であり、密着性が要求される用途に適するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸水性能が高く、強伸度等の繊維物性に優れ、安価な P V A 系繊維を使用することで実用上十分な吸水性能を有し安価な不織布および成形体を提供する。

【解決手段】 高吸水性ポリビニルアルコール系合成繊維単独またはその混合物からなり、以下の条件を満足する不織布および成形体。

- (1) 高吸水性 P V A 系合成繊維の混率が 5 ～ 1 0 0 % であること、
- (2) 湿潤面積保持率が 2 0 ～ 1 2 0 % であること、

【選択図】 なし

## 出願人履歷情報

```
[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]
```

1990年 8月 9日

新規登録

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

株式会社クラレ

2003年 4月22日

名称变更

住所変更

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

株式会社クラレ